

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

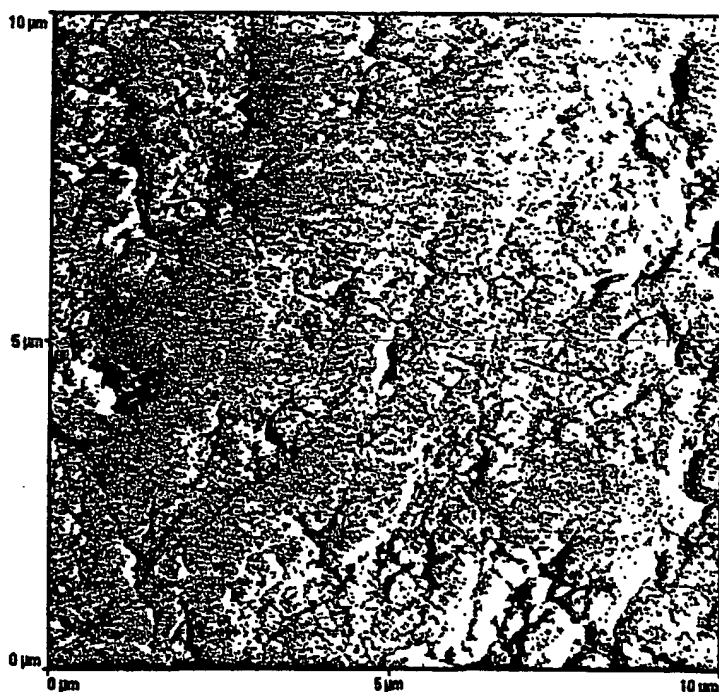
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/78674 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 31/06, 199 55 971.6 19. November 1999 (19.11.1999) DE
31/02, C09K 3/14, 5/14, H01B 3/02
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01885 (71) Anmelder und
(72) Erfinder: SCHÖNEFELD, Christa [DE/DE]; Heinrich-
Zille-Weg 2, D-52511 Geilenkirchen (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Juni 2000 (14.06.2000) (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÖNEFELD, Tejas
[DE/DE]; Ringstrasse 22, D-41849 Wassenberg (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÖNEFELD, Tejas
[DE/DE]; Ringstrasse 22, D-41849 Wassenberg (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (74) Anwälte: CASTEL, Klaus usw.; Patentanwaltskanzlei
Liermann-Castel, Gutenbergstrasse 12, D-52349 Düren
(DE).
- (30) Angaben zur Priorität:
199 27 893.8 18. Juni 1999 (18.06.1999) DE
199 27 894.6 18. Juni 1999 (18.06.1999) DE
199 27 895.4 18. Juni 1999 (18.06.1999) DE
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE CHEMODYNAMIC PRODUCTION OF DIAMOND-TYPE CARBON STRUCTURES, DIAMOND-TYPE CARBON STRUCTURES AND USES OF DIAMOND-TYPE CARBON STRUCTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DYNAMISCH-CHEMISCHEN HERSTELLUNG VON DIAMANTARTIGEN KOHLENSTOFFSTRUKTUREN, DIAMANTARTIGE KOHLENSTOFFSTRUKTUREN UND VERWENDUNGEN VON DIAMANTARTIGEN KOHLENSTOFFSTRUKTUREN



(57) Abstract: In order to produce diamond-type carbon structures chemodynamically, a hybrid carbon phase is placed into a closed container and caused to chemically react with an energy vector, in order to obtain dispersed, condensed carbon as the reaction product. Said reaction product is exposed to an atomically hydrogen-supported low-temperature plasma so that a phase conversion of carbon into highly pure, cuboid lattice structures is obtained. Diamond-type carbon structures can thus be achieved which have approximately 100 % purity of the cuboid diamond phase. The crystallite sizes lie between 5 nm and 50 nm and the cluster size range lies between 50 nm and 20 µm. The particle diameters in the dispersion are between 40 nm and 500 nm. The inventive carbon structures are suitable for treating the surfaces of hard substances, or for use as electric insulators or as heat transfer media. For these applications, the diamond-type carbon structures are added to a suspension, a dispersion, an emulsion, a spray, a paste, a grease, a

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

BEST AVAILABLE COPY

WO 00/78674 A1

wax or a lacquer system.



DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Zur dynamisch-chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen wird in einen geschlossenen Behälter eine hybride Kohlenstoffphase gegeben, die mit einem Energieträger zur chemischen Reaktion gebracht wird, um dispersen kondensierten Kohlenstoff als Reaktionsprodukt zu erzielen. Dieses Reaktionsprodukt wird einem atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasma ausgesetzt, so daß eine Phasenumwandlung von Kohlenstoff in hochreine kubische Gitterstrukturen erzielt wird. Dadurch sind diamantartige Kohlenstoffstrukturen zu erhalten, die eine Reinheit der kubischen Diamantphase von etwa 100 % aufweisen. Die Kristallitgrößen liegen im Bereich zwischen 5 nm und 50 nm und die Cluster-Größenordnungen zwischen 50 nm und 20 µm. Die Partikeldurchmesser in Dispersion betragen zwischen 40 nm und 500 nm. Die erfindungsgemäßen Kohlenstoffstrukturen eignen sich zur Oberflächenbearbeitung von harten Werkstoffen, als elektrischer Isolator oder als Wärmeübertragungsmittel. Hierzu werden die diamantartigen Kohlenstoffstrukturen einer Suspension, einer Dispersion, einer Emulsion, einem Spray, einer Paste, einem Fett, einem Wachs oder einem Lacksystem zugegeben.

Verfahren zur dynamisch-chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, diamantartige Kohlenstoffstrukturen und Verwendungen von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen

Die Erfindung betrifft Verfahren zur dynamisch-chemischen Herstellung von
5 diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, bei denen in einen geschlossenen Behälter eine hybride Kohlenstoffphase gegeben wird und mit einem Energieträger zur chemischen Reaktion gebracht wird, um dispersen kondensierten Kohlenstoff als Reaktionsprodukt zu bilden. Die Erfindung betrifft weiterhin verschiedene diamantartige Kohlenstoffstrukturen und
10 Verwendungen derartiger Kohlenstoffstrukturen.

Disperser kondensierter Kohlenstoff wird als phasengewandelte Kohlenstoffstruktur, insbesondere im Rahmen der synthetischen Diamantherstellung, erzeugt. Neben statisch katalytischen Hochtemperatur-Druck-, Stoßdruck-, physikalischen (PVD) und chemischen (CVD) sowie kombinierten Verfahren finden auch sogenannte dynamische Verfahren Anwendung,
15 die auf der chemischen Umsetzung energiereicher Stoffe und Verbindungen beruhen und zur Bildung von hexagonalen und kubischen Carbonstrukturen überwiegend in Form disperser und ultradisperser Systeme führen.

20 Die Grundlage der dynamisch chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen bilden die Gesetzmäßigkeiten, die sich bei der chemischen Umsetzung von hochenergetischen Stoffen, vorwiegend mit

negativer Sauerstoffbilanz, kurzzeitig vollziehen. Sie bestehen im wesentlichen darin, dass der bei der chemischen Reaktion dieser Stoffe freigesetzte und durch die Generatorgas-Reaktion charakterisierte kondensierte Kohlenstoff solchen Bedingungen ausgesetzt wird, dass eine
5 Phasenumwandlung in höher strukturierte Kristallgitter-Strukturen von staten gehen kann.

Die chemische Reaktion kohlenstoffhaltiger Energieträger wird in der Regel durch Explosivstoffe mit negativer Sauerstoffbilanz erreicht und in geschlossenen Hochdruckbehältern unter Bedingungen einer inerten Gas-
10 atmosphäre durchgeführt. Der atmosphärische Sauerstoff ist dabei weitestgehend mittels Vakuumierung des Behältersystems zu eliminieren, um eine inerte Gasatmosphäre durch spezielle inerte Gase oder deren Gemische, die jeweils unter funktionalem Druck stehen, zu erzielen. Diese inerte Gasatmosphäre soll einer Regraphitierung der höher strukturierten Kohlenstoff-
15 Phasen entgegenwirken.

Diese Verfahren sind jedoch technisch und technologisch äußerst aufwendig und unökonomisch. Trotz Bereitstellung von ultradispergierten kondensierten Kohlenstoff-Phasen in den Reaktionsprozess werden nur wirtschaftlich äußerst geringe Bildungsraten von etwa 8,0% bis 10,0% Massenanteil der
20 jeweils hergestellten und erwünschten Kohlenstoffstrukturen, bezogen auf die Masse des eingesetzten Reaktions- bzw. Spendermaterials erreicht. Technologien dieser Art sind damit großtechnologisch und ökonomisch un-relevant.

Die mit diesem Verfahren hergestellten höher strukturierten Kohlenstoff-Systeme enthalten bis zu 40% hexagonale Diamantstrukturen (minderwertiger Lonsdaleit) sowie bis zu 30% röntgenamorphe Phasen und restlich kubische Diamantanteile, die jedoch Phasenreinheiten von nicht mehr als 5 85% bis 95% aufweisen. Damit liegen mechanische Gemenge von unterschiedlichen Carbonstrukturen mit praktisch nicht definierbaren Systemeigenschaften vor, deren technisch-industrielle Verwendbarkeit in starkem Maße eingeschränkt ist.

Darüber hinaus enthalten diese Stoffkonfigurationen auf der Material-10 oberfläche eine Vielzahl an funktionalen Gruppen sowie Kohlenstoffatome mit freien Bindungen, die zu schwer definierbaren Oberflächenpolaritäten führen und damit erforderliche Vernetzungsprozesse im Verbund mit anderen Stoffen und Materialien erschweren oder sogar unmöglich machen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur 15 dynamisch chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen zu entwickeln, das eine wirtschaftliche Herstellungsweise bei gleichzeitig hoher Phasenreinheit ermöglicht. Darüber hinaus sollen diamantartige Kohlenstoffstrukturen mit definierten Eigenschaften bereitgestellt werden und neue Verwendungen derartiger Stoffe vorgeschlagen werden.

20 Verfahrensmäßig wird die Aufgabe mit einem gattungsgemäßen Verfahren gelöst, bei dem das Reaktionsprodukt einem atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasma ausgesetzt wird und eine Phasenumwandlung von

Kohlenstoffkombinationen in hochreine kubische Gitterstrukturen erzielt wird.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Verwendung eines atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasmas zu einer sehr hohen
5 Prozessausbeute an hochreinen kubischen Gitterstrukturen führt.

Vorzugsweise wird zusätzlich ein Kohlenstoffspendersystem eingebracht. Dieses Kohlenstoffspendersystem weist vorzugsweise flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffverbindungen auf, wobei vor allem mit organischen Kohlenwasserstoffverbindungen besonders gute Prozessergebnisse
10 erzielt wurden.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass hybride Kohlenstoffsysteme, vorrangig flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen im Verbund mit kondensiertem bei der chemischen Umsetzung der Energieträger entstehendem Kohlenstoff in einen hoch energetischen und kurzzeitlichen chemischen und thermogasdynamischen Prozess derart eingeführt werden können, dass
15 einerseits die Herausbildung von kondensiertem Kohlenstoff stoichiometrisch unterstützt wird und andererseits die Kovalenz bereits formierter bzw. depositionierter Cluster aus der chemischen Reaktion eines eingesetzten Energieträgers initiiert und optimal im komplexen System vollzogen werden
20 kann.

Der chemisch physikalische Bildungsprozess wird dabei unter Bedingungen eines atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasmas bei Anwesen-

heit von $n_H \geq 9,12 \times 10^{17}$ dahingehend unterstützt, dass die Elektronenpromovierung mit nachgesetzter Hybridisierung vorwiegend nicht nach Diffusions- sondern nach Martensid-Mechanismus erfolgt.

Dadurch wird es ermöglicht diamantartige Kohlenstoffstrukturen groß-
5 technologisch in nano- und mikroskaligen Kristallidbereichen sowie in
cluster- und polykristallinen Strukturen mit neuen Herausstellungseigenschaften ökonomisch zu produzieren. Die derart hergestellten diamantartigen Kohlenstoffstrukturen können technisch so formiert werden, dass sie
Ausgangsmaterialien für die Darstellung höher strukturierter Kohlenstoff-
10 systeme, wie Fullerene, Hyper-Fullerene, Nano-Tubes, Onion-Like Carbons (OLC) u.a. bilden.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin diamantartige Kohlenstoffstrukturen, die sich dadurch auszeichnen, dass die Reinheit der kubischen Diamantphase bei 99%, vorzugsweise bei 100% liegt (NJC Scan 1/X-Ray-
15 Pattern). Die Kristallitgrößen der Kohlenstoffstrukturen liegen im Bereich zwischen 5 nm und 50 nm (X-ray diffraction). Clustergrößenordnungen von 50 nm bis 20 μ m (scanning electron microscope) wurden erreicht sowie Partikeldurchmesser in Dispersion von 40 nm bis 500 nm (photon correlation spectroscopy). Röntgenamorphe Phasen treten nicht auf.

20 Durch die Verfahrensführung können verschiedene Parameter des Materials variiert oder dotiert (cloning) werden: spezifische Oberflächenwerte, spezifische Magnetisierbarkeit, Zeta-Potential, spezifischer elektrischer

Widerstand, freie Energie in Bezug auf Wasserdampfaufnahme u.a. Auf diese Weise sind vor allem folgende Merkmale steuerbar: Porositäten und Sorbtionseigenschaften, Charakteristika, die definitive Vernetzungsparameter ergeben, Oberflächenpolaritäten in hydrophiler bzw. hydrophober Auslegung, Transfer-, elektrische Isolations- sowie Halbleitereigenschaften u.a.

Für das Super- und End-Finishing sowie für das Polishing, insbesondere das Nano-Polishing, das Planarisieren und das Trowalieren von harten und superharten Werkstoffoberflächen werden gegenwärtig synthetische hochharte Werkstoffe (Diamant kubisches Bornitrit, Metalloxide u.a.) verwendet, die aufgrund ihrer spezifischen Charakteristika, insbesondere der Blocking-isometrischen Formgebung und der damit in enger Beziehung stehenden Neigung zur Spaltflächenbildung bei entsprechenden mechanischen Belastungen gute abrasive Leistungen gewährleisten. Bei der Erzielung gegenwärtig in zunehmendem Maße geforderter hoher Oberflächengüten, vorwiegend in Nano-Bereichen stoßen diese Materialien jedoch an die Grenzen der technischen Machbarkeit. Polykristalline Diamantstrukturen der Art MYPOLEX der Firma DuPont (Erzeugung durch externe Explosionssynthese) haben gegenüber natürlichen und konventionell synthetisierten Industriediamanten folgende Vorteile:

- ungeordnete Morphologie ohne bedeutende Spaltflächen ("selbstschärfende Teilchen") mit lateralen Mikroriss oder Spallationsmechanismen,

- gleichbleibende Härtecharakteristika und
- zwei bis dreimal größere spezifische Oberflächen.

Sie können jedoch den Bereich von 0,005 μRa sowie Polspitzenrezessionen (PTR) von 0,01 μ nicht unterschreiten. Darüber hinaus ist der industrielle
5 Einsatz von Mypolexkonfigurationen und anderen Diamanthochleistungssystemen äußerst kostenintensiv und bei einer Reihe technischer Anwendungen nicht optimal und zielführend.

Die beschriebenen erfindungsgemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen können jedoch durch dynamisch-chemische Hybridtechnologien ökonomisch
10 effizient produziert werden und weisen eine Vielzahl spezifischer Eigenschaften auf, die sie gegenüber konventionellen Industriediamantkonfigurationen herausstellen.

Aufgrund der spezifischen Eigenschaften, insbesondere von Morphologie und Kornform sowie der spezifischen Oberflächencharakteristika und des
15 mittleren Zeta-Potentials der erfindungsgemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen können an superharten Werkstoffoberflächen Finishwerte von $\text{Ra} = 2 \text{ nm}$ bis 10 nm sowie Polspitzenrezessionen von $\text{PTR} = 0,5 \text{ nm}$ bis 2 nm erreicht werden. Außerdem sind polishing Geschwindigkeiten von etwa $0,3 \mu\text{m}$ bis $5,0 \mu\text{m}$ pro Minute erzielbar, die optimale, schonende Glättungs-
20 effekte zur Folge haben.

Die Figuren 1 bis 4 zeigen die Ergebnisse der erfindungsgemäßen Nano-Politur einer vorgeschliffenen Oberfläche aus Siliziumnitritkeramik im Vergleich zu einer Hochleistungsdiamantkörnung. Die Figuren 1 und 2 zeigen eine Siliziumnitritkeramik, die geschliffen wurde und anschließend mit einer handelsüblichen Diamantsuspension poliert wurde. Die Figuren 3 und 4 zeigen im Gegensatz hierzu eine Nano-High-Endpolitur mit einer wässrig-kationisch, kurzkettigen Suspension aus diamantartigen Kohlenstoffstrukturen an einer geschliffenen Siliziumnitritkeramik.

Maßgebend für die vorteilhafte Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen zur Oberflächenbearbeitung von harten Werkstoffoberflächen sind unter anderem die linsenförmige (ogivale) Korngestaltung der Einzelkristalline sowie der Syntheseprozess, der einen Kristallbildungsprozess von "unten" gewährleistet. Das heißt, das Korn bzw. die entsprechenden Clusterkonfigurationen wachsen auf eine definierte Größe auf und werden nicht, wie derzeit üblich, mittels Mahlvorgängen aus größeren Korngebilden gebrochen, was unweigerlich zu schärferen Konturen und zur Herausbildung von kohärenten Spaltebenen bei gleichzeitig verminderter Druckfestigkeit führt.

Die erfindungsgemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen eignen sich vor allem für die folgenden Behandlungsverfahren:

- Behandlung hochfester Keramiken, von Edelsteinen und Sonderwerkstoffen für Elemente und Baugruppen der Mikro- und

Hochleistungselektronik. Die optimale polishing-speed liegt hierbei zwischen 0,3 μm und 5 μm pro Minute.

- Präzisionspolituren an metallbeschichteten Teilen einer Memory-Disc oder von Metallspiegeln,
- 5 - Behandlung von Teilen und Baugruppen aus Polykarbonaten wie Brillengläsern u.a.
- Behandlung von optischen, optronischen und Laserbaugruppen sowie Magnetkopfsystemen,
- Behandlung von orthopädischen und Dentalprothesen
- 10 - für Mikro-Honwerkzeuge, Miniatur- und Präzisionskugellager,
- für mechanische Dichtungs- und Gleitsysteme (wie unter anderem Pumpen, Ventile, Zylinder, Kolben, Lager, Buchsen sowie Oberflächen von Umformstempeln)
- metallurgraphische und kristallographische Präparationen,
- 15 - Behandlung von Elementen und Baugruppen aus Polyacryl (zum Beispiel Fenster für Flugzeugkabinen u.a.) sowie von Kontaktlinsen,
- Polituren komplizierter und nichtplanarer Oberflächen mittels Gleitschleifen (Trowalisieren) sowie Planarisieren von
- 20 Elementen der Hochleistungs- und Mikroelektronik.

Zum Erreichen der angestrebten Kenn- und Leistungscharakteristika sind die erfindungsgemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen in speziell dafür ausgelegte Trägermedien einzugeben. Als Trägermedien eignen sich wässrige und organische wasserlösliche Suspensionen, Emulsionen, Trays, 5 Fette, Pasten und Wachse.

Eine weitere vorteilhafte Verwendung von diamantartigen Kohlenstoff, insbesondere der oben beschriebenen Kohlenstoffstrukturen liegt im Einsatz als elektrischer Isolator. Außerdem können die diamantartigen Kohlenstoffstrukturen als Wärmeübertragungsmittel verwendet werden. Be- 10 sonders vorteilhaft ist es, wenn neben der hohen Fähigkeiten zur elektrischen Isolation die Eigenschaften zum optimalen Transfer von Wärmeenergie von einem Körper auf den anderen genutzt werden können. Dies ist eine typische Aufgabestellung bei verlustbehafteten elektronischen Bauteilen. Die Erfindung beschreibt daher eine vorteilhafte Anwendung von diamantartigen 15 Kohlenstoffstrukturen, vorwiegend in Nano- und Mikrokörnungsbereichen als elektrische Isolier- oder thermische Transfermittel. Dies wird durch das Einbringen der Kohlenstoffe in Pasten, Kleber, Lacke, Fette, Lote und in kompositäre Werkstoffverbunde vorrangig für den technisch-industriellen Einsatz in Bereichen der Hochleistungselektronik, Mikroelektronik sowie 20 Elektrotechnik und Energetik erreicht.

Bei elektronischen Bauteilen, insbesondere bei Halbleiterbauelementen besteht eine große Temperaturabhängigkeit bezüglich Linearität und Funktionsfähigkeit. Geht man davon aus, daß zum Beispiel Sperrschicht-

kristalle aus Germanium in Temperaturbereichen zwischen 85 °C und 100 °C belastbar sind und die Linearität der Bauelemente oft nur in einem begrenzten Bereich schaltungstechnisch ausreichend ist, muss produzierte Wärme nach Außen abgeleitet werden, um die Betriebsbereitschaft zu gewährleisten und den Halbleiter in einem festgelegten Temperaturfenster zu halten.

Gegenwärtig wird mit Hilfe von Kühlkörpern die aktive wärmeabgebende Oberfläche vergrößert. Da jedoch diese Hochleistungsbauelemente nicht plan sind und deshalb eine gewisse Rauigkeit aufweisen, werden sie mittels eines sogenannten wärmeleitenden Mediums mit dem Kühlkörper verbunden. Diese Medien müssen dabei gleichzeitig eine außerordentlich hohe elektrische Isolierfähigkeit aufweisen und eine optimale Anpassung an die entsprechende Oberfläche garantieren ohne andererseits ein Fließverhalten zu zeigen.

Bisher bekannte Pasten, Fette, Lacke, Kleber, Lote, Foliensysteme u.a. deren thermische Transfereigenschaften durch ihre spezifische und materialabhängige Leitfähigkeit beschrieben werden, können physikalisch bedingt Leitwerte von 2,5 W/mK bisher nicht überschreiten. Außerdem ist bei den bekannten Medienwerkstoffen wie Glimmer, Aluminiumoxid, Bornitrit oder Berylliumoxid nachteilig, daß sie zum Teil hoch toxisch sind (zum Beispiel Berylliumoxid) und einen hohen spezifischen thermischen Leitwiderstand aufweisen. Dies betrifft insbesondere keramische und polimerische Foliensysteme. Viskose Systeme wie Pasten, Fette, Lacke, Kleber u.a.

können meist nicht bereits während des Herstellungsprozesses der zu kühlenden elektronischen Komponente aufgebracht werden und sind daher schwer zu handhaben.

Die Verwendung diamantartiger Kohlenstoffstrukturen als elektrischer Iso-
5 lator von Wärmeübertragungsmitteln führt zu erheblich verbesserten Kenn-
und Leistungscharakteristika und gewährleistet eine optimale Verarbeitung
mit dem entsprechenden Medienträger in Anpassung an die jeweilige
Komponente. Gleichzeitig stellt dabei das erfindungsgemäße Material einen
10 optimalen elektrischen Isolator dar und führt zur Verbesserung einer Reihe
weiterer Leistungscharakteristika des Gesamtsystems wie Härte, Dielektri-
zitätskonstante, Durchschlagspannung, spezifische Dichte, Zug-, Bruch-, und
Durchdrückfestigkeit, Dehnung, Verlustfaktor u.a.

Das erfindungsgemäße Material ist anwendungsspezifisch dotierbar und lässt
sich großtechnologisch und kostengünstig herstellen. Die technische
15 Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit sowie die Leistungsfähigkeit gängiger
Elektronikkomponenten lässt sich darüber hinaus durch optimierte Verlust-
leistungsabfuhr ohne konstruktive Änderungen der Baugruppen und Bauteile
erheblich steigern.

Zum Erreichen der Kenn- und Leistungscharakteristika werden entsprechen-
20 den Trägersystemen diamantartige Kohlenstoffstrukturen in fester
hochdispenser Form oder als Suspension, Dispersion oder Emulsion beige-
geben. Erfindungsgemäß weisen dabei die so beigegebenen Kohlenstoff-

strukturen hochstrukturierte Oberflächen sowie Formen auf, die insbesondere eine gezielte Variierung der erforderlichen Vernetzungs-, Suspendier- und Dispergiereigenschaften ermöglichen, um optimale Systemcharakteristika zu gewährleisten.

- 5 Im folgenden werden verschiedene Anwendungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens und zur Verwendung der erfindungsgemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen dargestellt und näher beschrieben.

Zur dynamisch chemischen Herstellung diamantartiger Kohlenstoffstrukturen wird in das Zentrum eines geschlossenen Hochdruckreaktorsystems
10 (autoklav) mit geometrischen Abmessungen im Verhältnis L/H mod 8,6 bis 9,2 (L=Länge, H=Höhe) sowie R/H mod 4 bis 6 (R=innerer Radius) im Volumen 3,0 m³ ein Energieträger wie beispielsweise 2, 4, 6 Tri-Nito-Toluol/Zyklotrimethylentrinitramin (50/50) der Masse 0,5 kg mit zylindrischer Form eingebracht. Die chemische Umsetzung des
15 Energieträgers hat dabei unter Bedingungen eines leichten Vakuums (ca. 2 mm Hg) zu erfolgen, das durch eine entsprechende Vakuumpumpe erzeugt wird. Hierbei sind folgende Prozessparameter einzuhalten:

- Druckplateau im chemischen Peak: $P = 20$ bis 30 Gpa
- Temperaturplateau im chemischen Peak: $T \geq 4.000$ K
- 20 - Länge des P/T-Plateaus: $T \leq 3 \times 10^{-6}$ s
- Umsetzungsgeschwindigkeit: $D \geq 8,32 \times 10^3$ m/s.

Die Initiierung der chemischen Reaktion erfolgt mittels eines elektrisch erzeugten thermischen und dynamischen Impulses (Elektrodetonator).

Beispiel 1

- 5 Unter Einhaltung der oben genannten technologischen Rahmenbedingungen wird bei 4.000 K ein atomarwasserstoffgestütztes Niedertemperaturplasma erzeugt:
- Teilchenanzahl in cm^3 : $^1\text{H} \geq 9,4 \times 10^{17}$; $^1\text{O} \geq 4,7 \times 10^{17}$
 - Dichte [g/cm^3]: $2,3 \times 10^{-5}$
 - 10 - Enthalpie [J/kg]: $3,4 \times 10^4$
 - spezifische Wärme [J/gK]: 32,5.

- Für die unterstützende chemische Formierung kubischer Kohlestoff-Strukturen wird über eine, das Energieträgersystem umgebende Wasservorlage unter Einwirkung der oben angegebenen Prozessparameter (Druck, 15 Temperatur, Zeit) ein Wasserdampfplasma erzeugt. Die Dicke der Wasservorlage entspricht hierbei dreimal dem Durchmesser des zylindrischen Körpers des eingesetzten Energieträgers.

Die im Ergebnis dieses Prozesses formierten diamantartigen Kohlenstoffstrukturen zeichnen sich durch folgende Parameter und Charakteristika aus:

- Prozess-Output (Prozessausbeute) an erfindungsgemäßen diamantartigen Kohlenstoffstrukturen 10,43 % (bezogen auf die eingesetzte Masse des Energieträgers)
- Reinheit der kubischen Kristallgitter-Phase: $2\theta = 100\%$, kein Nachweis röntgenamorpher Phasenanteile (vgl. Fig. 5)
- spezifische Oberfläche: $267,85\text{ m}^2/\text{g}$
- Zeta-Potential: $+ 10\text{ mV}$
- Oberflächenpolarität: hydrophob
- weitere Parameter entsprechend den Figuren 1 und 2.

10

Beispiel 2

Unter Beibehaltung der generellen technologischen Rahmenbedingungen sowie der Bedingungen zur Erzeugung eines atomarwasserstoffgestützten Niedertemperatur-Wasserdampf-Plasmas gemäß Beispiel 1 sind vor der

15 Initiierung der chemischen Umsetzungsreaktion gas-/flüssige Trägergemische wie beispielsweise Äthylen/Butan/Propan im Volumenverhältnis 20/40/40 mit einem Druckniveau im Bereich von 0,3 Mpa bis 0,8 Mpa in das Hochdruckreaktorsystem einzubringen oder einzublasen.

Dadurch ändern sich die Kenn- und Leistungscharakteristika der erzeugten

20 diamantartigen Kohlenstoffstrukturen wie folgt:

- Prozess-Output an erfindungsgemäßen Kohlenstoffstrukturen:
12,42 %
- Reinheit der kubischen Kristallgitter-Phase: 100 %
- spezifische Oberfläche: 298,85 m²/g
- 5 - Zeta-Potential: +5,6 mV
- Oberflächenpolarität: schwach hydrophob

Beispiel 3

Gemäß diesem Ausführungsbeispiel werden unter Beibehaltung der oben
10 beschriebenen Bedingungen zur Erzeugung eines atomarwasserstoff-
gestützten Niedertemperatur-Wasserdampf-Plasmas vor der Initiierung der
chemischen Umsetzungsreaktion flüssige organische Kohlenstoffspender-
systeme der aliphatischen Reihe, wie Grenzkohlenwasserstoffe oder ein- oder
mehrwertige Alkohole (zum Beispiel Ethylenglycol) in Form einer
15 Ummantelung zwischen zylindrischem Körper des Energieträgers und
Wasservorlage in das System eingebracht.

Die Masse (M_{KS}) des Kohlenstoffspendersystems ist dabei wie folgt zu
ermitteln:

$$M_{KS} = A \times M / 100 - A, [g]$$

A = %-Anteil des Kohlenstoffspendersystems im Gesamtreaktionssystem und M = Masse Energieträger + Masse Kohlenstoffspender, wobei A (%) in Bereichen von 13,8 bis 15,1 liegen muss.

Dieser Verfahrensschritt liefert erfindungsgemäße diamantartige Kohlenstoffstrukturen mit überwiegend nachstehenden Eigenschaften:

- Prozess-Output: 31,6 %
- Reinheit der kubischen Kristallgitter-Phase: 100 %
- spezifische Oberfläche: 325,65 m²/g
- Zeta-Potential: - 4,5 mV
- 10 - Oberflächenpolarität: schwach hydrophil.

Beispiel 4

Bei diesem Ausführungsbeispiel werden sämtliche Parameter des Beispiels 3 beibehalten und als Kohlenstoffspendersysteme ungesättigte Alkohole (wie
15 beispielsweise Propargylalkohol oder Allylalkohol) bzw. aromatische Verbindungen (wie beispielsweise Benzol, Nitrobenzol oder Acetonitril) eingesetzt. Der dabei einzusetzende Wert von A (%) muss im Bereich zwischen 12,8 und 17,3 liegen.

Die dadurch zu erzeugenden diamantartigen Kohlenstoffstrukturen weisen folgende Charakteristika auf:

- Prozess-Output: 52,4 %
- Reinheit der kubischen Kristallgitter-Phase: 100 %
- 5 - Zeta-Potential: + 10,0 mV
- spezifische Oberfläche: 348,50 m²/g
- Oberflächenpolarität: stark hydrophil.

Beispiel 5

- 10 Unter Beibehaltung der generellen technisch-technologischen Parameter wird in der Hochdruckreaktoreinheit in Form einer Ummantelung des zylindrischen Energieträgersystems ein wässriger Slurry aus DLSC-Material (zum Beispiel mit den Technologiestufen der Beispiele 1 bis 4 hergestellt) und 5 bis 8 % Wasser (entionisiert) etabliert. Die Masse des Slurry-Systems
- 15 hat mindestens dem 1,35-fachen der Masse des Energieträgers zu entsprechen. Die hierdurch entstehenden diamantartigen Kohlenstoffstrukturen stellen sich in polykristalliner Form (PK-DLSC) mit typisch gespreizten X-ray-Pattern-Peaks bei (111), (220) und (311) dar. Das X-ray-Muster ist in Figur 6 gezeigt.

Die Kristallitgrößen liegen in Bereichen von 5 bis 20 nm und sind über sp^3 -Hybridisierung entsprechend polykristallisiert. Die somit vorliegenden Polykristalle mit einer 100 %-igen Reinheit der kubischen Kristallgitter-Phase bewegen sich in Korngrößenbereichen von etwa 0,5 μm bis 15 μm , wobei
 5 ein Medianwert von 3,43 μm sowie Standardabweichungen von weniger als 2,41 μm erreicht werden können. Die Figur 7 zeigt das Korngrößenverteilungsdiagramm. Der Prozess-Output dieses technologischen Verfahrens beträgt ca. 50 %.

Die folgenden Kenn- und Leistungscharakteristika werden von den
 10 diamantartigen Kohlenstoffstrukturen sämtlicher Beispiele 1 bis 5 erreicht:

Modifikationsfarbe	hellgrau bis schwarz
Phasenanteil Carbon cub.	98 - 100 % [(111)50/37 = 2 Θ]
Kornform - monokristallin/Cluster	ogival
Körnungsbereich monokristallin/Cluster	- 5 nm - 10 μm 50 nm - 20 μm
Schüttdichte, mittlere	0,4 g/cm ³
Dichte, pykrometrische	3,42 g/cm ³
Oberfläche, spezifische	200-350 m ² /g

Magnetisierbarkeit, spez.	$> 4 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$
Zeta-Potential	- 15/+ 10 mV
Bestandteile, unverbrennbar	$< 2 \%$
Anteile, flüchtige	$< 3 \%$
Beimengungen	
Wasserstoff	$< 0,9 \%$
Stickstoff	$< 2,0 \%$
Sauerstoff	$< 10,0 \%$
Wärmeleitfähigkeit	1.300-2.100 W/mK
Ausdehnungskoeffizient, linear	$1,1-3,6 \times 10^{-6} \text{ K}$
Oxidationstemperatur a.d. Luft	$> 400^\circ\text{C}$
Graphitisierungstemperatur in Vakuum	1.100-1.250 $^\circ\text{C}$

Prototyp 1

hydrophilisierte spezifische Oberflächenparameter

spezifische Magnetisierbarkeit: $(- 0,4) \text{ Lambda} \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$

spezifischer elektrischer Widerstand: $1,6 \times 10^{10} \text{ Ohm} \times \text{m}$

- 5 freie Energie (Wasserdampfaufnahme): $- 973,2 \text{ mJ/g} \times \text{Mol}$

Prototyp 2

hydrophobisierte spezifische Oberflächenparameter

spezifische Magnetisierbarkeit: $(0,36) \text{ Lambda} \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$

- 10 spezifischer elektrischer Widerstand: $6,6 \times 10^{10} \text{ Ohm} \times \text{m}$

freie Energie (Wasserdampfaufnahme): $- 2,22 \text{ mJ/g} \times \text{Mol}$

- Die beschriebenen sogenannten DLSC-Materialien in mono- sowie polykristalliner Darstellungsform stellen eine neue Generation von hochstrukturierten Kohlenstoffsystemen dar, deren generelle Kenn- und Leistungscharakteristika der kubischen Kristallgitter-Phase des reinen Diamant entsprechen und darüber hinaus eine Reihe spezifischer, chemisch-physikalischer und vor allem dotiert variierbarer Eigenschaften aufweisen. Das vorliegende Material gestattet es somit, aus morphologischer Sicht relevante technische Schnittstellen für den Übergang zu hyperstrukturierten
- 15

Kohlenstoffsystemen, insbesondere zu Fulleren, Hyper-Fulleren in Form von Onion-Like-Carbons sowie Nano-Tubes zu realisieren.

Unter additiver Einbringung der oben genannten und vorliegend dargestellten Eigenschaften ist das Material sowohl in eigenständiger Form als auch im

5 Verbund mit anderen Werkstoffen (Composites) vorteilhaft gegenüber bekannten Stoffen sowie konventionellen Substanzen, vor allem für die im folgenden aufgeführten Applikationsfelder einsetzbar:

- Abrasive und tribologische Systeme für Nano-High-Finishing von hochvergüteten Werkstoffoberflächen
- 10 - Transfer- und Isolationssysteme
- Ingenieur-Composite
- Beschichtungssysteme
- ausgewählte bio- und gentechnische Werkstoffe.

Für die Oberflächenbehandlung von harten und superharten Werkstoffen sind
15 die DLSC in speziell dafür ausgelegte Trägermedien einzugeben. Dies wird anhand der folgenden Beispiele exemplarisch erläutert:

Beispiel 1

Wässrige Suspensionen von Sprays auf der Basis kationischer kurzkettiger Suspendierhilfsmittel (Dispergier- und Stabilisierungssysteme) mit
20 Polyrisationsgraden von ca. 100 bis 5.000.

- (1) Suspension: DLSC - S/0,n.....,n
Inhaltsstoffe:
- 5 • DLSC, monokristallin, Korngrößenklassierung 0,n.....,n : 0,1- 25,0 %
 • Poly-Dimethyldiallylammoniumchlorid
 Natriumpolyacrylat : 1,0 - 8,0 %
 Chitosan : % - Restanteil
 • Destilliertes Wasser :
 10 • PH -Wert : 4 -12
- (2) Suspension: DLSC - S I / 0,n.....n
15 Inhaltsstoffe:
 • DLSC, polykristallin, Korngrößenklassierung 0,n.....n : 0,1 -10,0 %
 • Poly-Dimethyldiallylammoniumchlorid : 2,0 4,0 %
 • Destilliertes Wasser : % - Restanteil
 • PH-Wert :4-12
 20
- (3) Spray: DLSC - Sp / 0,n.....n
Inhaltsstoffe: - wie (1) -
 25 Träger- / Treibmittel: Polyglykol, Propan, Butan
- (4) Spray: DLSC - Spl / 0,nn
 30 Inhaltsstoffe: -wie (2) -
 Träger- / Treibmittel: - wie (3) -
- (5) Slurry: DLSC - PRM/0,n.....n
 35 Inhaltsstoffe:
 • Komposit Graphit-Kohlenstoff/DSC (70/30) : 0,1 - 20 %
 • Poly- Dimethyldiallylammoniumchlorid : 1,0 - 8,0 %
 • Destilliertes Wasser : % -Restanteil
 40 •PH-Wert :4-12

(6) Slurry: DLSC - SL/ 0,n1n1 / 0,n2.....n2

Inhaltsstoffe:

- DLSC, monokristallin, Körnungsklassen 0,n1n1 : 0,1-15 %
- Industriediamant, monokristallin, Körnungsklassen 0,n2.....n2 : 0,05 - 2,0%
- 5 • Destilliertes Wasser : %-Restanteil
- PH - Wert : 4-12

10 Beispiel 2

DLSC - Emulsion auf der Basis wasserlöslicher organischer Verbindungen

(1) Emulsion: DLSC - E / 0,n.....n

Inhaltsstoffe:

- 15 • DLSC, monokristallin, Körnungsklassen 0,n.....n : 1,0 - 8,0 %
- Silikonöl AK 230 : 6,0 %
- Hoechstwachs S : 5,0 %
- Olein : 0,7 %
- Testbenzin : 20,0 %
- 20 • Diethylaminoethanol• : 1,3 %
- Ethylenglykol : 5,0 %
- Destilliertes Wasser : % - Restanteil

25 (2) Emulsion: DLSC - EI / 0,n.....n

Inhaltsstoffe:

- DLSC, polykristallin, Körnungsklassen 0,n.....n : 0,5 - 6,0 %
- wie (1)

30

Beispiel 3

DLSC - Pasten /wachse auf vier Basis wasserlöslicher organischer Verbindungen

(1) Paste: DLSC - P / 0,nn

35 Inhaltsstoffe:

- DLSC, monokristallin, Körnungsklassen 0,n.....,n : 4,0 -12 %
- Hoechstwachs KSL : 5,0 %
- Stearinsäure, technisch : 4,0 %
- Petroleum : 10,0 %
- 40 • Zitronensäure : 5,0 %
- Kaliumhydroxid (86 %) : 6,0 %
- Destilliertes Wasser : % - Restanteil

(2) Paste: DLSC - P I /0,nn

Inhaltsstoffe:

• DLSC, polykristallin, Körnungsklassen 0,n.....n : 1,0 – 10 %

5 • - wie (1)

Der Kundennutzen für verschiedene Anwendungsgebiete relativ zum besten Stand der Technik ist im folgenden dargestellt:

Wärmeleitsysteme als Folien, Kleber, Vergussmassen, Pasten, Lote, Tapes

Systemparameter	Added-Value-Factor [AVF]
Wärmeleitfähigkeit	> 7
Thermischer Widerstand	> 5
Dielektrizitätskonstante [60 Hz]	> 2
Dielektrizitätskonstante [1 kHz]	> 3
Temperaturbereich (Dauerbetrieb)	1,3
Spez. Volumen-/Durchgangswiderstand	> 2,3
Durchschlagsspannung	> 1,7
Härte Shore A	> 1,3
Spezifische Dichte	< 1,8

Zugfestigkeit	> 2,6
Bruchfestigkeit	1,3
Dehnung	< 2
Durchdrückfestigkeit	> 1,3
Verlustfaktor [60 Hz]	> 35
Verlustfaktor [1 kHz]	> 20

gravierende Erhöhung der Chemikalienstabilität sowie der Festigkeit gegenüber gasförmigen und flüssigen aggressiven Medien

- 5 Abrasive und Tribologische Systeme als Suspensionen, Emulsionen, Wachse, Sprays, Trockenmittel ...

Systemparameter	Added-Value-Factor [AVF]
Verringerung des Reibungskoeffizienten	> 1,9
Erzielung von Rauigkeitsgüten bis in den Molekularbereich	< 5 - 10 nm

Ingenieurkeramiken, Ingenieurpolymere, Tapes, Beschichtungen, Nano-Composites ...

Systemparameter	Added-Value-Factor [AVF]
Abriebfestigkeit	> 1,8
Friktionskoeffizient	> 1,8
Dehnungsspannung bei 300 % Längung	1,9
Dehnungsfestigkeit	> 1,45
Relative Längung	> 1,35
Rissbildungswiderstand	> 2,4
Erhöhung der funktionalen Standfestigkeit von Elementen, Baugruppen und Teilen	3 - 20

Oberflächenbeschichtungen als Pulver-, Galvanische-, oder Polymerbeschichtungen

Systemparameter	Added-Value-Factor [AVF]
Mikrohärte	> 2
Verschleiß	> 1,8
Reibungen gegen Stahl	> 12-30
Standfestigkeiten	> 4-15
Lebensdauerzyklen	> 4-15

Patentansprüche:

1. Verfahren zur dynamisch-chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen,
5
- bei dem in einen geschlossenen Behälter eine hybride Kohlenstoffphase gegeben wird und
- mit einem Energieträger zur chemischen Reaktion gebracht wird, um dispersen kondensierten Kohlenstoff als Reaktionsprodukt zu bilden,
10 *dadurch gekennzeichnet, daß* das Reaktionsprodukt einem atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasma ausgesetzt wird und eine Phasenumwandlung von Kohlenstoffkombinationen in hochreine kubische Gitterstrukturen erzielt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet, daß* zusätzlich
15 ein Kohlenstoffspendersystem eingebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, *dadurch gekennzeichnet, daß* das Kohlenstoffspendersystem flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffverbindungen aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, *dadurch gekennzeichnet, daß* das Kohlenstoffspendersystem organische Kohlenstoffverbindungen aufweist.
5. 5 Diamantartige Kohlenstoffstruktur, *dadurch gekennzeichnet, daß* die Reinheit der kubischen Diamantphase bei 99 % vorzugsweise bei 100 % liegt.
6. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, *dadurch gekennzeichnet, daß* die Kristallitgrößen im Bereich zwischen 5 nm und 50 nm liegen.
7. 10 Diamantartige Kohlenstoffstruktur, *dadurch gekennzeichnet, daß* die Cluster-Größenordnungen zwischen 50 nm und 20 µm liegen.
8. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, *dadurch gekennzeichnet, daß* die Partikeldurchmesser in Dispersion zwischen 40 nm und 500 nm liegen.
9. 15 Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zur Oberflächenbearbeitung von harten Werkstoffen.
10. Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, als elektrischer Isolator.
11. 20 Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, als Wärmeübertragungsmittel.

12. Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, als Zusatz zu einer Suspension, Dispersion, Emulsion, einem Spray, einer Paste, einem Fett oder einem Wachs.

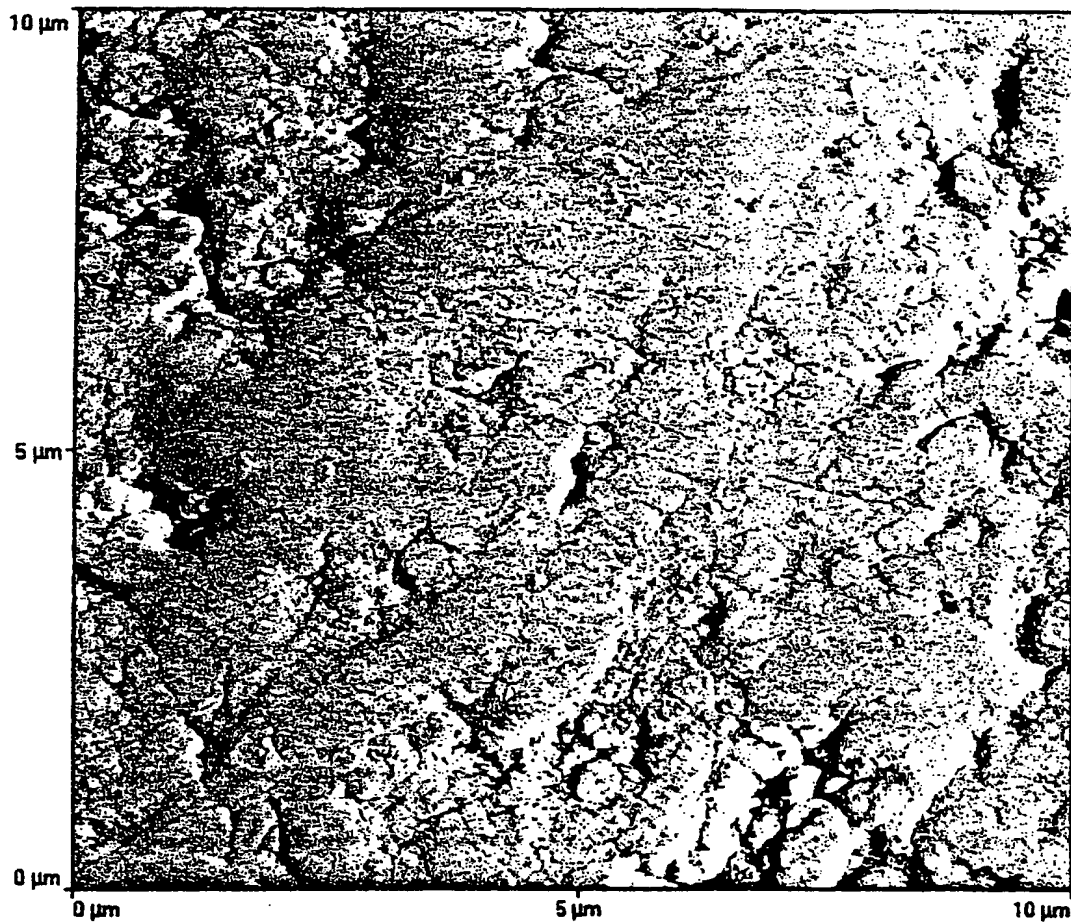


Fig. 1

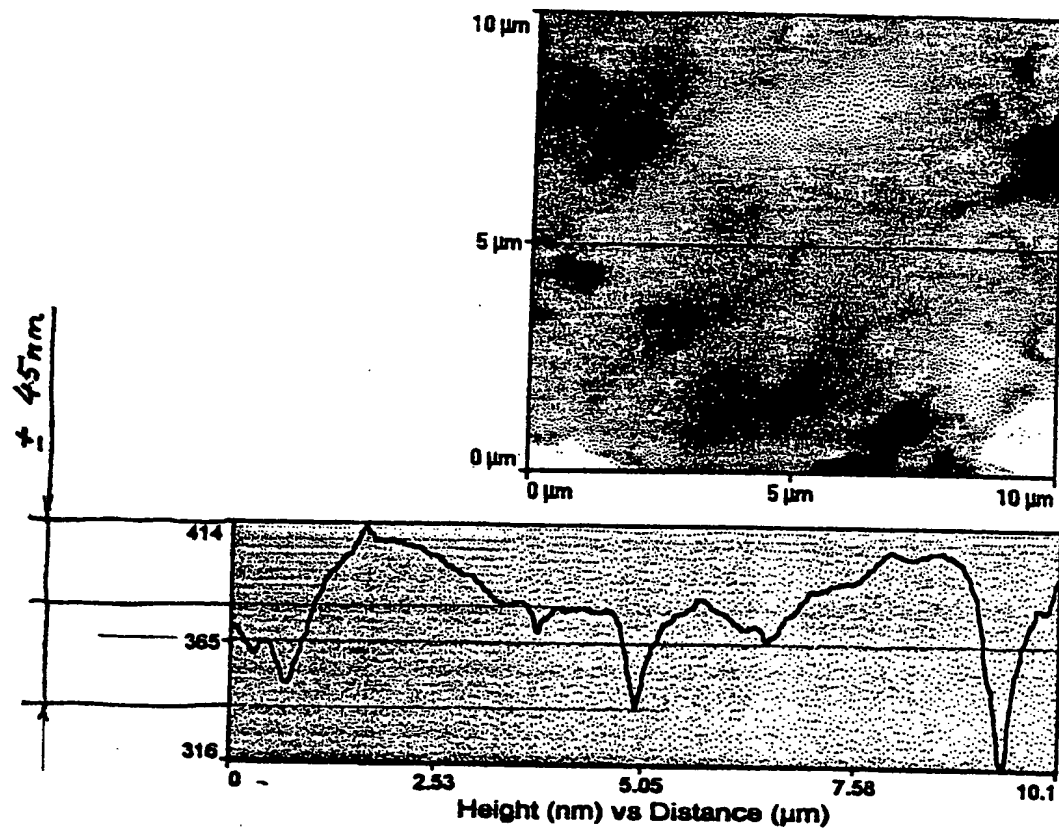


Fig. 2

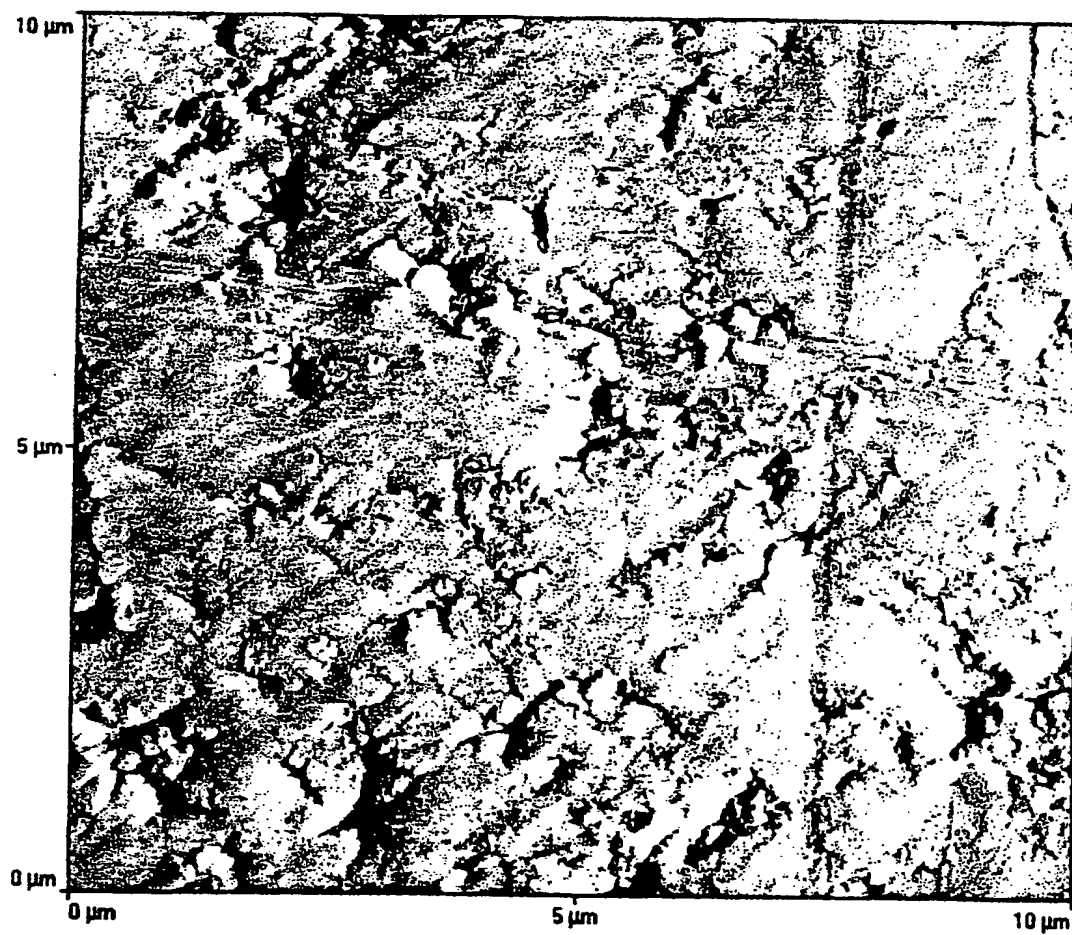
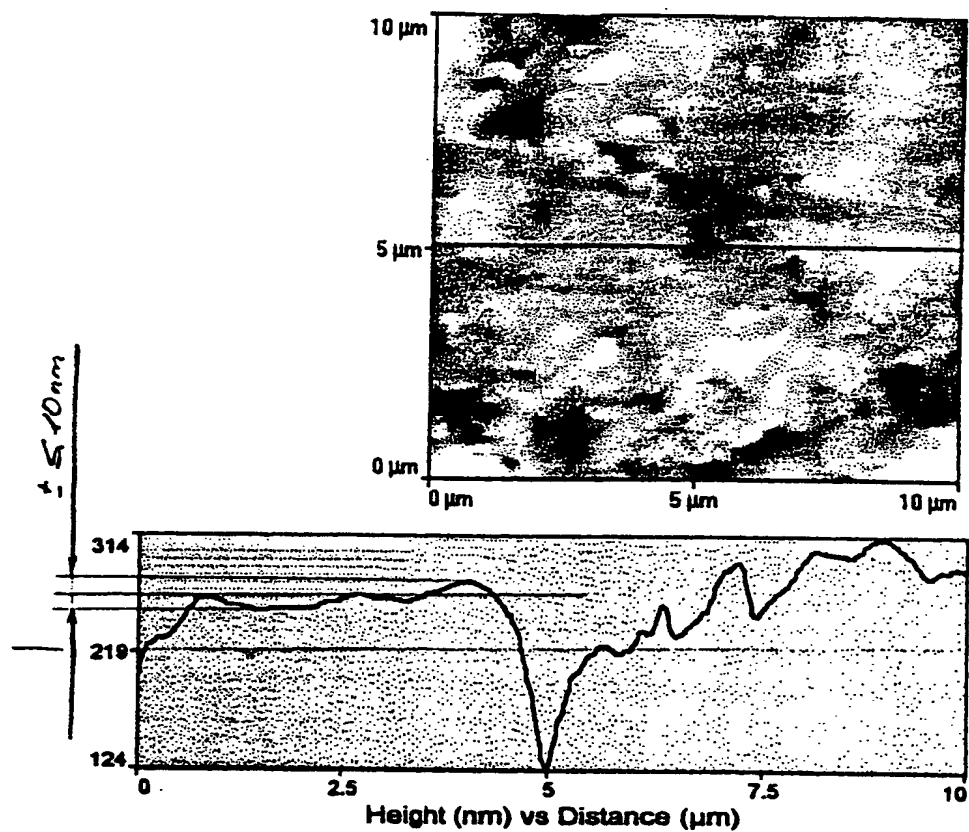


Fig. 3

*Fig. 4*

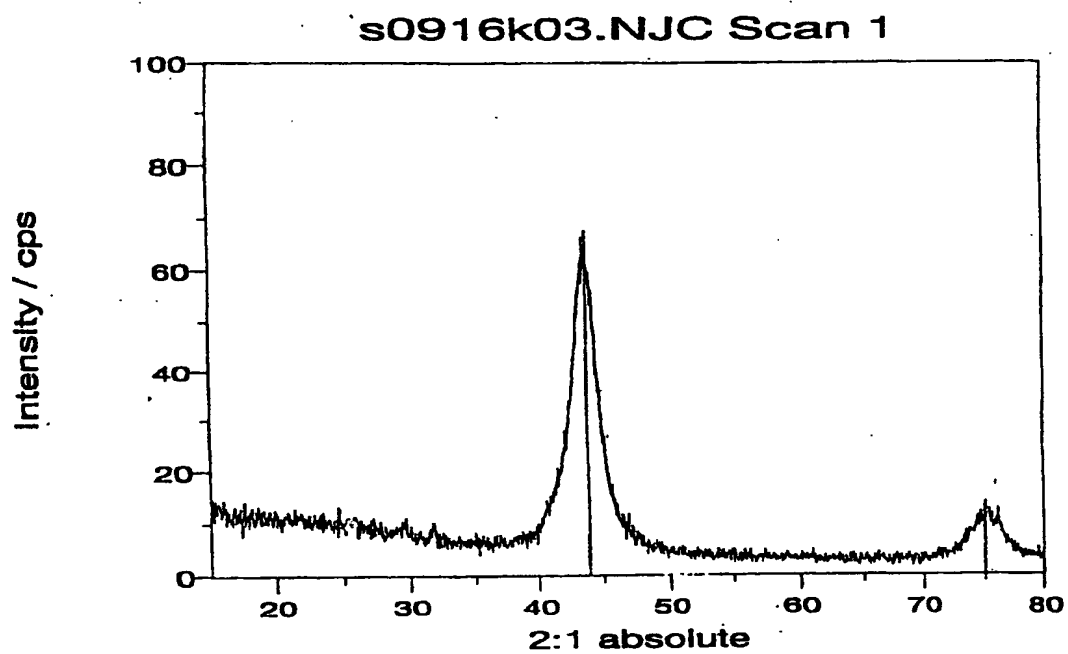


Fig. 5

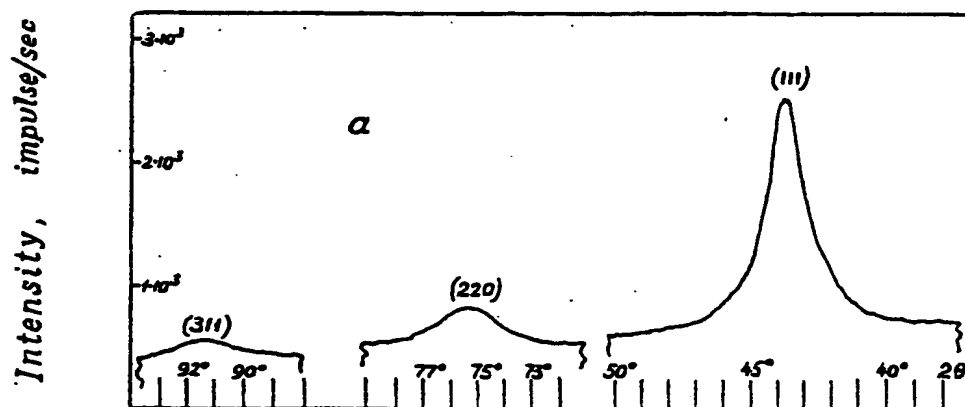


Fig. 6

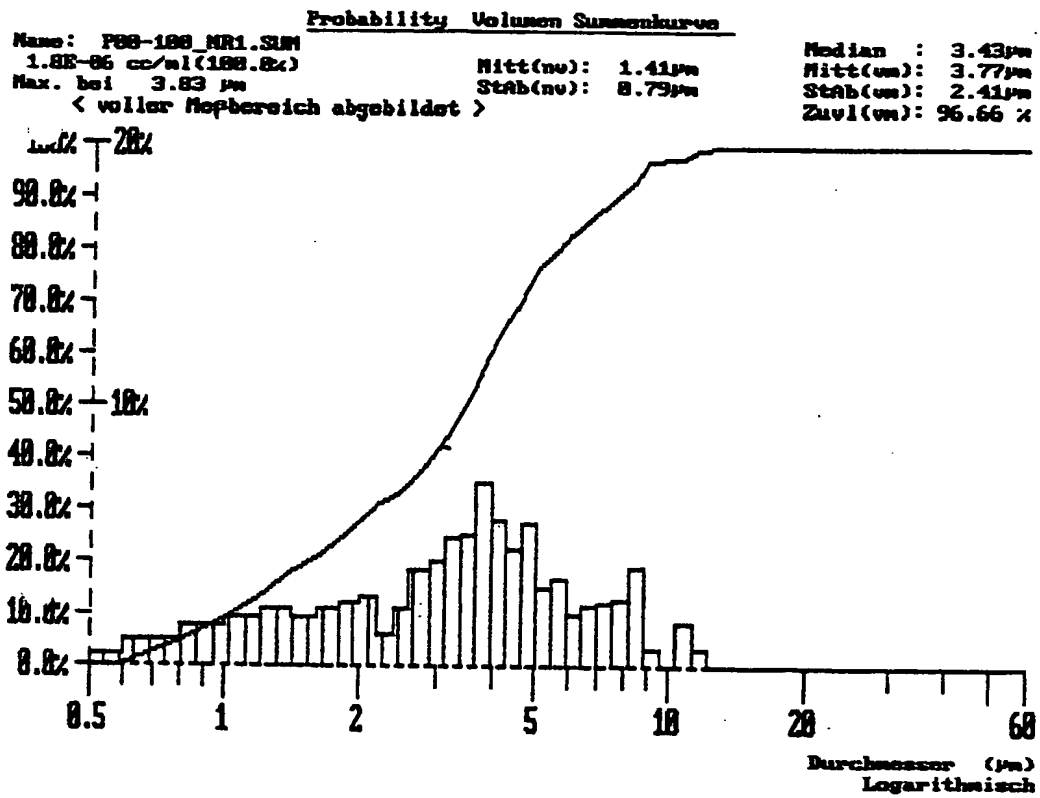


Fig. 7

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 25 SEP 2001

WIPO PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P01217WO	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 00/ 01885	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/06/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 18/06/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C01B31/06		
Anmelder CARBO-TEC GESELLSCHAFT FÜR NANO-UND BIOTECHNISHE..		

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.


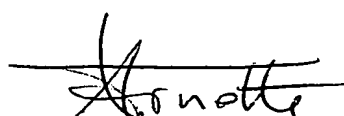
2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

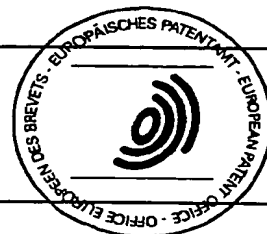
☒ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften zum PCT)

Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 18/12/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 13. 09. 01
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Bevollmächtigter Bediensteter 



I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.)

- ☐ der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung
- ☒ der Beschreibung, Seite 1 - 28 in der ursprünglich eingereichten Fassung
- Seite , eingereicht mit dem Antrag
- Seite , eingereicht mit Schreiben vom
- ☒ der Ansprüche, Nr.
- Nr. in der ursprünglich eingereichten Fassung
- Nr. in der nach Artikel 19 geänderten Fassung
- Nr. , eingereicht mit dem Antrag
- Nr. 1 - 12 , eingereicht mit Schreiben vom 06/07/2001
- ☒ der Zeichnungen, Blatt / Abb. 1/6 - 6/6 in der ursprünglich eingereichten Fassung
- Blatt / Abb. , eingereicht mit dem Antrag
- Blatt / Abb. , eingereicht mit Schreiben vom

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt / Abb.

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit	Ansprüche	1 - 12	JA
	Ansprüche		NEIN
Erfinderische Tätigkeit	Ansprüche	1 - 12	JA
	Ansprüche		NEIN
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ansprüche	1 - 12	JA
	Ansprüche		NEIN

2. Unterlagen und Erklärungen

- B1 D1 = Applied Physics letter 67 (1995) July 31, N° 5, pp 694 - 696
 Yoshikawa et Al.
 D2 = XP 002 151 880
 D3 = XP 002 151 881
 D4 = DE 4 038 190
 D5 = XP 002 151 876
 D6 = XP 002 151 877

- 1.a) Die Entgegenhaltungen D5 und D6 beschreiben Verfahren zur chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, während die Patentanmeldung ein dynamisch-chemisches Verfahren beschreibt, bei dem kurzzeitig hohe Drücke im Bereich von über 10 Gpa sowie Temperaturen über 2000° C entstehen. Dies hat zur Folge, daß bei den Verfahren gemäß den Entgegenhaltungen D5 und D6 ein polykristalliner Diamantfilm entsteht, während bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im Wesentlichen ein nanometrisches Diamantpulver in monokristalliner Form entsteht.
- b) Der mit einem verfahren gemäß den Entgegenhaltungen D5 und D6 erzeugte polykristalline Diamantfilm hat eine röntgenamorphe Struktur, das heißt die kubischen Gitterstrukturen sind nicht hochrein, sondern verzerrt. Die Herstellung nanometrischer hochreiner Diamantkristalle, vorzugsweise in Pulverform, ist mit einem Verfahren gemäß den Entgegenhaltungen D5 und D6 nicht möglich.

- c) Die Entgegenhaltungen D5 und D6 beschreiben ein CVD-Verfahren, wie es in der Einleitung der Patentanmeldung auf Seite 1, Zeilen 11 bis 19 beschrieben ist. In diesen Entgegenhaltungen wird zwar ein Verfahren beschrieben, bei dem der Prozeß in einem Niedertemperaturplasma abläuft, es wird jedoch kein disperser kondensierter Kohlenstoff erzeugt, der als Reaktionsprodukt in einem Niedertemperaturplasma ausgesetzt wird. Außerdem wird keine hybride Kohlenstoffphase verwendet, so daß die Entgegenhaltungen D5 und D6 als gattungsfremd zu betrachten sind.
- 2.a) Die Entgegenhaltung D1 beschreibt die Ergebnisse einer Ramanspektroskopie. Die Ramanspektroskopie gestattet nur quantitative Aussagen. Kristalline Phasenreinheiten, insbesondere des Diamants, lassen sich derzeit nur mittels x-Ray-Pattern (Röntgenphasenanalyse) bei Reflexionslinien (111), (129), (400) und (440) exakt ermitteln. Es ist somit richtig, daß die Diamantenpartikel gemäß der D1 eine hohe Reinheit haben. Eine Reinheit der kubischen Diamantphase von 99 % liegt jedoch bei den Produkten der D1 bei weitem nicht vor. Sogar hochreine Naturdiamanten weisen nicht mehr als 98 % Reinheit der kubischen Diamantphase auf und daher ist auch in der Entgegenhaltung D1 kein Hinweis auf eine Reinheit zu finden, die über 98 % fordert.
- b) Sowohl in der D1 als auch in den Entgegenhaltungen D2 und D3 ist kein Hinweis auf eine Reinheit zu entnehmen, wie sie in den Ansprüchen 5 bis 8 beschrieben wird.
3. Daher sind Ansprüche 1 - 12 neu und erfinderisch.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur dynamisch-chemischen Herstellung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen,

5

- bei dem in einen geschlossenen Behälter eine hybride Kohlenstoffphase gegeben wird und

- mit einem Energieträger zur chemischen Reaktion gebracht wird, um dispersen kondensierten Kohlenstoff als Reaktionsprodukt zu bilden,

10

dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsprodukt einem atomar wasserstoffgestützten Niedertemperatur-Plasma ausgesetzt wird und eine Phasenumwandlung von Kohlenstoffkombinationen in hochreine kubische Gitterstrukturen erzielt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet, daß* zusätzlich ein Kohlenstoffspendersystem eingebracht wird.

15

3. Verfahren nach Anspruch 2, *dadurch gekennzeichnet, daß* das Kohlenstoffspendersystem flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffverbindungen aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, *dadurch gekennzeichnet, daß* das Kohlenstoffspendersystem organische Kohlenstoffverbindungen aufweist.
5. 5 Diamantartige Kohlenstoffstruktur, *dadurch gekennzeichnet, daß* die Reinheit der kubischen Diamantphase bei 99 % vorzugsweise bei 100 % liegt.
6. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, *dadurch gekennzeichnet, daß* die Kristallitgrößen im Bereich zwischen 5 nm und 50 nm liegen.
- 10 7. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, *dadurch gekennzeichnet, daß* die Cluster-Größenordnungen zwischen 50 nm und 20 µm liegen.
8. Diamantartige Kohlenstoffstruktur, *dadurch gekennzeichnet, daß* die Partikeldurchmesser in Dispersion zwischen 40 nm und 500 nm liegen.
- 15 9. Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zur Oberflächenbearbeitung von harten Werkstoffen.
10. Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, als elektrischer Isolator.
- 20 11. Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, als Wärmeübertragungsmittel.

12. Verwendung von diamantartigen Kohlenstoffstrukturen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, als Zusatz zu einer Suspension, Dispersion, Emulsion, einem Spray, einer Paste, einem Fett oder einem Wachs.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10/018634

Applicant's or agent's file reference P01217WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE00/01885	International filing date (day/month/year) 14 June 2000 (14.06.00)	Priority date (day/month/year) 18 June 1999 (18.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B 31/06		
Applicant CARBO-TEC GESELLSCHAFT FÜR NANO-UND BIOTECHNISCHE PRODUKTE MBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

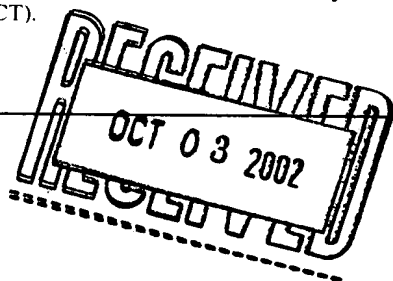
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application



Date of submission of the demand 18 December 2000 (18.12.00)	Date of completion of this report 13 September 2001 (13.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE00/01885

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description. pages 1-28 . as originally filed.
 pages _____ . filed with the demand.
 pages _____ . filed with the letter of _____
 pages _____ . filed with the letter of _____
- ☐ the claims. Nos. _____ . as originally filed.
 Nos. _____ . as amended under Article 19.
 Nos. _____ . filed with the demand.
 Nos. 1-12 . filed with the letter of 06 July 2001 (06.07.2001)
 Nos. _____ . filed with the letter of _____
- ☐ the drawings. sheets/fig 1/6-6/6 . as originally filed.
 sheets/fig _____ . filed with the demand.
 sheets/fig _____ . filed with the letter of _____
 sheets/fig _____ . filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description. pages _____
- ☐ the claims. Nos. _____
- ☐ the drawings. sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 00/01885

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

- 1 D1: YOSHIKAWA ET AL., APPLIED PHYSICS LETTERS,
Vol. 67, No. 5, 31 July 1995, pages 694-696
D2: XP 002 151 880
D3: XP 002 151 881
D4: DE 4 038 190
D5: XP 002 151 876
D6: XP 002 151 877.

1. a) Prior art documents D5 and D6 describe processes for the chemical production of diamond-like carbon structures, whilst the present application describes a chemodynamic process where pressures of more than 10 GPa and temperatures in excess of 2000° may be attained for short periods. As a result, the process according to D5 and D6 yields a polycrystalline diamond film, whilst in the inventive process the result is essentially a nanometric diamond powder in monocrystalline form.

b) The polycrystalline diamond film resulting from a process as per D5 and D6 has a structure that is amorphous to X-rays, indicating that the cuboid lattice structures are not of high purity but distorted.

It is not possible to obtain nanometric diamond crystals of high purity, preferably in the form of a powder, by means of the process according to D5 and D6.

- c) The prior art documents D5 and D6 describe a CVD process such as that also described in the introductory part of the present application - see page 1, lines 11-19. Although said prior art citations describe a process which takes place in a low-temperature plasma, said process did not yield a disperse condensed carbon exposed to a low-temperature plasma as a reaction product. Furthermore, since no hybrid carbon phase is used, D5 and D6 cannot be considered generically related.
- 2 a) D1 describes the results obtained by Raman spectroscopy. Raman spectroscopy affords only quantitative data. The accurate detection of crystalline phase purities, in particular of diamonds, is as yet possible only by means of X-ray patterning (X-ray phase analysis) using reflection lines (111, 129, 400 and 440). It is therefore to be expected that the diamond particles according to D1 should be of high purity. However, the products of D1 do not show a cuboid diamond phase purity of anywhere near 99%. Even high-purity natural diamonds do not show a cuboid diamond phase purity of greater than 98% and there is, therefore, no suggestion in D1 of how to obtain a purity in excess of 98%.

/...

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/DE 00/01885

- b) No indication can be derived from D1, or from D2 and D3, of a purity such as that described in the present Claims 5 to 8.
- 3. Therefore Claims 1-12 are novel and involve an inventive step.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 13 March 2001 (13.03.01)	
International application No. PCT/DE00/01885	Applicant's or agent's file reference P01217WO
International filing date (day/month/year) 14 June 2000 (14.06.00)	Priority date (day/month/year) 18 June 1999 (18.06.99)
Applicant SCHÖNEFELD, Christa et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 18 December 2000 (18.12.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Christelle Croci Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

CASTEL, Klaus
Patentanwaltskanzlei Liermann-
Castel
Gutenbergstrasse 12
D-52349 Düren
ALLEMAGNE

Eingang

05. Jan. 2001

Patentanwalt
Liermann-Castell

Date of mailing (day/month/year)

28 December 2000 (28.12.00)

Applicant's or agent's file reference

P01217WO

IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/DE00/01885

International filing date (day/month/year)

14 June 2000 (14.06.00)

Priority date (day/month/year)

18 June 1999 (18.06.99)

Applicant

SCHÖNEFELD, Christa et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU, KP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE, AL, AM, AP, AT, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EA, EE, EP, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, OA, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 48.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 28 December 2000 (28.12.00) under No. WO 00/78674

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

J. Zahra

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 336.83.38

WO 00/78674
PCT/DE00/01885

Continuation of Form PCT/IB/308

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF
THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

Date of mailing (day/month/year) 28 December 2000 (28.12.00)	IMPORTANT NOTICE
Applicant's or agent's file reference P01217WO	International application No. PCT/DE00/01885
<p>The applicant is hereby notified that, at the time of establishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 for making amendments under Article 19 has not yet expired and the International Bureau had received neither such amendments nor a declaration that the applicant does not wish to make amendments.</p>	

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

CASTEL, Klaus
Patentanwaltskanzlei Liermann-
Castel
Gutenbergstrasse 12
D-52349 Düren
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 05 February 2001 (05.02.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference P01217WO	
International application No. PCT/DE00/01885	International filing date (day/month/year) 14 June 2000 (14.06.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☒ the name ☒ the address ☒ the nationality ☒ the residence

Name and Address

State of Nationality

State of Residence

CARBO-TEC GESELLSCHAFT FÜR NANO-
UND BIOTECHNISCHE PRODUKTE MBH
Arnold-Sommerfeld-Ring 2
52499 Baesweiler
Germany

DE

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

(Additional applicant for all designated States
except the United States of America) :

3. Further observations, if necessary:

Please note that SCHÖNEFELD, Christa has assigned her rights to the applicant indicated in
Box 2 and remains applicant/inventor for US only.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☒ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Kari Huynh-Khuong Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P01217W0	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 00/ 01885	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/06/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 18/06/1999
Anmelder SCHÖNEFELD, Christa		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B31/06 C01B31/02 C09K3/14 C09K5/14 H01B3/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	YOSHIKAWA M ET AL: "RAMAN SCATTERING FROM NANOMETER-SIZED DIAMOND" APPLIED PHYSICS LETTERS, US, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, Bd. 67, Nr. 5, 31. Juli 1995 (1995-07-31), Seiten 694-696, XP000520546 ISSN: 0003-6951 das ganze Dokument	5-9, 12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199301 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1993-005087 XP002151880 & JP 04 333599 A (TOKYO DIAMOND KOGU SEISAKUSHO), 20. November 1992 (1992-11-20) Zusammenfassung	5-7, 12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 767 608 A (MATSUMOTO SEIICHIRO ET AL) 30. August 1988 (1988-08-30) Ansprüche 1-14 Beispiel 4	6
A	---	1
A	WO 90 05701 A (GOOD ANDREW CAREY) 31. Mai 1990 (1990-05-31) Seite 7, Zeile 21 - Zeile 30	1,7,9
A	---	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199315 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1993-121190 XP002151881 & JP 05 058784 A (TOYOTA CENT RES & DEV LAB), 9. März 1993 (1993-03-09) Zusammenfassung	6,7
A	---	
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MARUYAMA, KATSUHISA ET AL: "Synthesis of cubic diamond by hydrogen plasma jet" retrieved from STN Database accession no. 116:111974 CA XP002151879 Zusammenfassung & KOGAI SHIGEN KENKYUSHO IHO (1991), 21(1), 23-30 , 1991,	1,5
A	---	
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FEDOSEEV, D. V. ET AL: "Effect of ion flux on the growth of diamond-like films in a low-temperature plasma" retrieved from STN Database accession no. 128:161101 CA XP002151876 Zusammenfassung & ZH. FIZ. KHIM. (1997), 71(6), 1137-1139 , 1997,	1

	-/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FEDOSEEV, D. V. ET AL: "Growth and properties of diamond-like films deposited from cyclohexane-argon mixtures in low-temperature plasma" retrieved from STN Database accession no. 126:134622 CA XP002151877 Zusammenfassung & IZV. AKAD. NAUK, SER. KHIM. (1996), (10), 2419-2421 , 1996,</p>	1
A	<p>--- DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FEDOSEEV, D. V. ET AL: "Diamond-like films deposition from the mixtures of cyclohexane with argon in low temperature plasma" retrieved from STN Database accession no. 126:11820 CA XP002151878 Zusammenfassung & DOKL. AKAD. NAUK (1996), 349(2), 212-214 , 1996,</p>	1
A	<p>--- BUERKI P R ET AL: "CO₂-LASER-INDUCED VAPOR-PHASE SYNTHESIS OF HN-DIAMOND NANOPARTICLES AT 0.6 - 2 BAR" NANOSTRUCTURED MATERIALS, US, PERGAMON PRESS, TARRYWOOD, NY, Bd. 4, Nr. 5, 1. September 1994 (1994-09-01), Seiten 577-582, XP000460804 ISSN: 0965-9773 Absatz '05.2!</p>	6,7,12
A	<p>--- DE 40 38 190 A (GENERAL ELECTRIC) 13. Juni 1991 (1991-06-13) Anspruch 24</p>	5
A	<p>--- DATABASE WPI Section Ch, Week 199425 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1994-208076 XP002151882 & TW 224 076 A (NAT SCI COMMITTEE), 21. Mai 1994 (1994-05-21) Zusammenfassung</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/DE 00/01885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B31/06 C01B31/02 C09K3/14 C09K5/14 H01B3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YOSHIKAWA M ET AL: "RAMAN SCATTERING FROM NANOMETER-SIZED DIAMOND" APPLIED PHYSICS LETTERS, US, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, vol. 67, no. 5, 31 July 1995 (1995-07-31), pages 694-696, XP000520546 ISSN: 0003-6951 the whole document ---	5-9, 12
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199301 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1993-005087 XP002151880 & JP 04 333599 A (TOKYO DIAMOND KOGU SEISAKUSHO), 20 November 1992 (1992-11-20) abstract --- -/--	5-7, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 2000

Date of mailing of the international search report

15/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

PCT/DE 00/01885

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 767 608 A (MATSUMOTO SEIICHIRO ET AL) 30 August 1988 (1988-08-30) claims 1-14 example 4	6
A	---	1
A	WO 90 05701 A (GOOD ANDREW CAREY) 31 May 1990 (1990-05-31) page 7, line 21 - line 30 ---	1,7,9
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199315 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1993-121190 XP002151881 & JP 05 058784 A (TOYOTA CENT RES & DEV LAB), 9 March 1993 (1993-03-09) abstract ---	6,7
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MARUYAMA, KATSUHISA ET AL: "Synthesis of cubic diamond by hydrogen plasma jet" retrieved from STN Database accession no. 116:111974 CA XP002151879 abstract & KOGAI SHIGEN KENKYUSHO IHO (1991), 21(1), 23-30 , 1991, ---	1,5
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FEDOSEEV, D. V. ET AL: "Effect of ion flux on the growth of diamond-like films in a low-temperature plasma" retrieved from STN Database accession no. 128:161101 CA XP002151876 abstract & ZH. FIZ. KHIM. (1997), 71(6), 1137-1139 , 1997, ---	1
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/01885

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FEDOSEEV, D. V. ET AL: "Growth and properties of diamond-like films deposited from cyclohexane-argon mixtures in low-temperature plasma" retrieved from STN Database accession no. 126:134622 CA XP002151877 abstract & IZV. AKAD. NAUK, SER. KHIM. (1996), (10), 2419-2421 , 1996,</p>	1
A	<p>DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; FEDOSEEV, D. V. ET AL: "Diamond-like films deposition from the mixtures of cyclohexane with argon in low temperature plasma" retrieved from STN Database accession no. 126:11820 CA XP002151878 abstract & DOKL. AKAD. NAUK (1996), 349(2), 212-214 , 1996,</p>	1
A	<p>BUERKI P R ET AL: "CO₂-LASER-INDUCED VAPOR-PHASE SYNTHESIS OF HN-DIAMOND NANOPARTICLES AT 0.6 - 2 BAR" NANOSTRUCTURED MATERIALS, US, PERGAMON PRESS, TARRYWOOD, NY, vol. 4, no. 5, 1 September 1994 (1994-09-01), pages 577-582, XP000460804 ISSN: 0965-9773 paragraph '05.2!</p>	6,7,12
A	<p>DE 40 38 190 A (GENERAL ELECTRIC) 13 June 1991 (1991-06-13) claim 24</p>	5
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199425 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1994-208076 XP002151882 & TW 224 076 A (NAT SCI COMMITTEE), 21 May 1994 (1994-05-21) abstract</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/01885

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 4333599	A	20-11-1992	NONE	
US 4767608	A	30-08-1988	JP 1716847 C	14-12-1992
			JP 3046436 B	16-07-1991
			JP 63107898 A	12-05-1988
WO 9005701	A	31-05-1990	NONE	
JP 5058784	A	09-03-1993	NONE	
DE 4038190	A	13-06-1991	AU 634601 B	25-02-1993
			AU 6672590 A	13-06-1991
			BE 1004218 A	13-10-1992
			BR 9006262 A	24-09-1991
			CA 2030049 A	12-06-1991
			CN 1052340 A	19-06-1991
			FR 2655639 A	14-06-1991
			GB 2239011 A, B	19-06-1991
			JP 1945094 C	23-06-1995
			JP 4108532 A	09-04-1992
			JP 6071549 B	14-09-1994
			KR 9307855 B	20-08-1993
			NL 9002600 A	01-07-1991
			SE 9003939 A	12-06-1991
			US 5419276 A	30-05-1995
			US 5540904 A	30-07-1996
			US 5310447 A	10-05-1994
			ZA 9009526 A	27-11-1991
			CA 2042267 A	12-12-1991
TW 224076	A		NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/01885

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 4333599	A	20-11-1992	NONE	
US 4767608	A	30-08-1988	JP 1716847 C JP 3046436 B JP 63107898 A	14-12-1992 16-07-1991 12-05-1988
WO 9005701	A	31-05-1990	NONE	
JP 5058784	A	09-03-1993	NONE	
DE 4038190	A	13-06-1991	AU 634601 B AU 6672590 A BE 1004218 A BR 9006262 A CA 2030049 A CN 1052340 A FR 2655639 A GB 2239011 A,B JP 1945094 C JP 4108532 A JP 6071549 B KR 9307855 B NL 9002600 A SE 9003939 A US 5419276 A US 5540904 A US 5310447 A ZA 9009526 A CA 2042267 A	25-02-1993 13-06-1991 13-10-1992 24-09-1991 12-06-1991 19-06-1991 14-06-1991 19-06-1991 23-06-1995 09-04-1992 14-09-1994 20-08-1993 01-07-1991 12-06-1991 30-05-1995 30-07-1996 10-05-1994 27-11-1991 12-12-1991
TW 224076	A		NONE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

65

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.